

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



3

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/16028
C07C 263/10		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04354		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1995 (06.11.95)		
(30) Prioritätsdaten: P 44 40 917.6 17. November 1994 (17.11.94) DE 195 21 800.0 16. Juni 1995 (16.06.95) DE		(Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOST, Klaus [DE/DE]; Gneisenaustrasse 15a, D-41539 Dormagen (DE). HAMMEN, Günter [DE/DE]; Bunzlauerweg 13, D-41569 Rommerskirchen (DE). SUNDERMANN, Rudolf [DE/DE]; Treptower Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		

(54) Titel: PROCESS FOR PREPARING ISOCYANATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

(57) Abstract

Isocyanates are prepared by a continuous process, by reacting appropriate primary amines with phosgene in the presence of an isocyanate as solvent. The primary amine optionally dissolved in an inert organic solvent is reacted with phosgene, which is dissolved in the isocyanate, at temperatures of between 60 and 150 °C and pressures of between 1 and 30 bar (10<sup>5</sup> to 3.10<sup>6</sup>Pa) to form the corresponding isocyanate. The molar ratio of phosgene to the amine used is between 4:1 and 1:1. The isocyanate used as solvent is free from solids and has a hydrolyzable chlorine value of less than 2 %.

(57) Zusammenfassung

Isocyanate werden durch ein kontinuierliches Verfahren durch Umsetzung von entsprechenden primären Aminen mit Phosgen in Gegenwart eines Isocyanates als Lösungsmittel hergestellt, indem man das gegebenenfalls in einem inerten, organischen Lösungsmittel gelöste primäre Amin mit Phosgen, das im Isocyanat gelöst ist, bei Temperaturen von 60 bis 150 °C und Drücken 1 bis 30 bar (10<sup>5</sup> bis 3.10<sup>6</sup>Pa) zum entsprechenden Isocyanat umsetzt, wobei das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Amin 4:1 bis 1:1 beträgt und das als Lösungsmittel eingesetzte Isocyanat feststofffrei ist und einen Wert für hydrolysierbares Chlor von kleiner 2 % besitzt.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DZ	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organischer Isocyanate durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Phosgen.

10 Bei der Herstellung organischer Isocyanate wird das entsprechende Amin mit Phosgen umgesetzt, wobei sich das organische Isocyanat und als Nebenprodukt Chlorwasserstoff bilden. In der Regel wird ein Überschuß an Phosgen verwendet, so daß das als Nebenprodukt anfallende Gas eine Mischung aus Chlorwasserstoff und Phosgen darstellt.

15 Es sind in der Literatur bereits verschiedene Methoden zur Durchführung dieses Verfahrens beschrieben. Dabei sind selbst geringe ökonomische Verbesserungen eines solch wichtigen großtechnischen Verfahrens offensichtlich von großem wirtschaftlichem Interesse.

20 15 Viele der bekannten Verfahren weisen Nachteile der Art auf, daß sie beispielsweise nur dann hohe Ausbeuten erzielen, wenn die Konzentrationen der Reaktionspartner auf niedrigem Niveau gehalten werden, oder daß sie lange Reaktions- und Verweilzeiten benötigen.

25 20 Es ist bekannt, organische Isocyanate in zwei Stufen herzustellen, indem primäre Amine mit einem Überschuß an Phosgen bei Temperaturen bis ca. 80°C umgesetzt werden und dann das carbamidsäurechlorid-haltige Produkt einer weiteren Behandlung mit Phosgen bei höheren Temperaturen zur Bildung des entsprechenden Isocyanats unterworfen wird. Üblicherweise werden im großtechnischen Maßstab die Umsetzung der Amine mit Phosgen in Phosgeniertürmen (drucklos oder auch unter Druck im Mitteldruckbereich) durchgeführt.

30 30 Es ist ferner bekannt (US 28 22 373), organische Isocyanate kontinuierlich herzustellen, indem eine Phosgenlösung in turbulenter Strömung mit einer Lösung eines organischen Amins in einem Reaktor, der in geschlossenem Kreislauf durchlaufen wird, gemischt wird. Bei diesem Verfahren kann die Lösung des Isocyanats im organischen Lösungsmittel im geschlossenen Kreislauf in den Reaktor zurückgeführt werden, um die Konzentration des Isocyanats in der Lösung zu erhöhen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die maximale Konzentration

- 2 -

des Isocyanats im Kreislauf nicht wesentlich über 15 % liegen und die Konzentration des organischen Amins im Lösungsmittel lediglich 5 bis 30 % betragen sollte.

5 In DE-A 18 11 609 werden bei der Phosgenierung Lösungen des Isocyanats in einem organischen Lösungsmittel bei Anwesenheit von mindestens 400 % Überschuß an Phosgen im Kreislauf geführt.

Weitere Phosgenierungen im Schleifenreaktor sind z.B. in JP-A 60/10774 beschrieben, in der eine isocyanathaltige Lösung umgepumpt wird, jedoch hohe Ausbeuten nur bei Aminkonzentrationen von 5 bis 10 % erzielt werden.

10 15 In DE-A 32 12 510 erfolgt zweistufig eine Phosgenierung im Schleifenreaktor in einem organischen Lösungsmittel, wobei die erste Stufe bei Normal- oder Überdrücken von bis zu 10 bar ( $10^6$ Pa) und Temperaturen von 60 bis 100°C bei Verweilzeiten von  $\geq$  30 min durchgeführt wird und die zweite Stufe zum fertigen Isocyanat bei gleichem Druck und Temperaturen von 120 bis 160°C bei Verweilzeiten von  $\geq$  10 min durchgeführt wird.

20 25 In DE-B 11 92 641 werden Phosgenierungen in Anwesenheit des herzustellenden Isocyanates als Lösungsmittel beschrieben. Beim kontinuierlichen Betreiben des Verfahrens wird in der ersten Stufe der Umsetzung das Carbamidsäurechlorid unter ständiger Phosgenzugabe gebildet und in einer zweiten Stufe das Carbamidsäurechlorid gespalten. Nachteilig bei diesem zweistufigen Verfahren ist vor allem die lange Reaktionszeit bis zum vollständigen Auflösen der Carbamidsäure-Suspension. Bei einer kontinuierlichen Fahrweise wird das gewünschte Isocyanat als Destillat erhalten, d.h. lediglich destillierbare Isocyanate können so hergestellt werden. Auch bei der diskontinuierlichen Fahrweise werden in den Beispielen ausschließlich destillierbare Isocyanate hergestellt.

30 Phosgenierungen in Gegenwart eines Überschusses an organischem Isocyanat werden ebenfalls in DE-A 22 52 068 beschrieben, wobei in einem zweistufigen Verfahren aus vorerhitztem Phosgen und vorerhitztem Amin (ohne Lösungsmittel) bei überatmosphärischem Druck (ca. 100 bar) ( $10^7$ Pa) das Carbamidsäurechlorid gebildet wird. In der zweiten Stufe bei geringerem Druck (ca. 20 bar) ( $2 \cdot 10^6$ Pa) und weiterer Phosgen/Isocyanat-Zugabe wird das Carbamidsäurechlorid thermisch zum Isocyanat gespalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgt bei einem Druck von

- 3 -

3 bar ( $3 \cdot 10^5$  Pa) bzw. Normaldruck. Durch die vier verschiedenen Druckniveaus und die zweistufige Umsetzung ist der apparative Aufwand bei diesem Verfahren sehr hoch. Beispielhaft hergestellt werden ausschließlich destillierbare Isocyanate.

5 Aus DE-A 2 404 773 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten bekannt, bei dem in Abwesenheit eines Lösungsmittels primäre Amine mit mindestens 3 Mol Phosgen pro Aminogruppe gemischt werden, wobei die Reaktionsmischung gleichzeitig auf eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$ m zerkleinert wird. Die erhaltene Suspension aus Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid in Phosgen wird bei Temperaturen von 100 bis 180°C und Drücken von 14 bis 55 bar (1,4 bis 5,5  $\cdot 10^6$  Pa) in die entsprechenden Isocyanate überführt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die aufwendige und wenig betriebssichere mechanische Zerkleinerung des zunächst entstehenden Reaktionsgemisches.

15 10 Ein kontinuierliches Verfahren zur Phosgenierung unter überatmosphärischem Druck bei Temperaturen von 110 bis 195°C wurde in DE-A 1 468 445 beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß ein beträchtlicher stöchiometrischer Überschuß an Phosgen verwendet werden muß, um hohe Ausbeuten an Isocyanat zu erzielen.

20 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten zur Verfügung zu stellen, welches es gestattet, die Umsetzung technisch einfach, d.h. in möglichst kleinen Apparaturen, in hohen Raum/Zeit-Ausbeuten durchzuführen.

Überraschend wurde gefunden, daß Phosgenierungen kontinuierlich mit einem sehr geringen technischen Aufwand und einstufig durchgeführt werden können, wenn ein Isocyanat als Lösungsmittel für Phosgen benutzt und dieses Gemisch bei Raumtemperatur in kontinuierlich zu betreibenden Reaktoren zur Phosgenierung eingesetzt wird und wenn das Amin pur oder in Lösung unter guter Vermischung der Reaktionskomponenten zugegeben wird.

30 Gegenstand der Erfindung ist daher ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von entsprechenden primären Aminen mit Phosgen in Gegenwart eines Isocyanates als Lösungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das gegebenenfalls in einem inerten, organischen

5 Lösungsmittels gelöste primäre Amin mit Phosgen, das im Isocyanat zu 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Isocyanat/Phosgen-Lösung, gelöst ist bei Temperaturen von 60 bis 180°C, bevorzugt 80 bis 150°C, und Drücken von 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 15, zum entsprechenden Isocyanat umsetzt, wobei das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Amin 4:1 bis 1:1, bevorzugt 3:1 bis 1,2:1 beträgt, und das als Lösungsmittel eingesetzte Isocyanat feststofffrei ist und einen Wert für hydrolysierbares Chlor von kleiner 2 %, bevorzugt kleiner 1,5, besitzt.

10 Als primäre Amine werden bevorzugt primäre aromatische Amine, insbesondere solche der Diaminodiphenylmethanreihe oder Gemische davon, gegebenenfalls mit deren höheren Homologen, sowie Toluylendiamin und Isomerengemische davon eingesetzt.

15 Das als Lösungsmittel für das Phosgen eingesetzte Isocyanat muß nicht zwangsläufig das herzustellende Isocyanat sein. Es ist selbstverständlich auch möglich, andere geeignete Isocyanate als Lösungsmittel für das Phosgen einzusetzen.

Als inerte organische Lösungsmittel für die einzusetzenden primären Amine kommen insbesondere Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan, Heptan, Octan, Xylol, Biphenyl, Essigsäureethylester, 1,2-Diacetoxyethan, 2-Butanon, Acetonitril und Sulfolan oder deren Mischungen in Betracht.

20 Wird das einzusetzende Amin gelöst in einem inerten, organischen Lösungsmittel eingesetzt, so beträgt die Konzentration des Amins in dem Lösungsmittel üblicherweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Amin/Lösungsmittel-Gemisch.

25 Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wichtig, daß das für das Phosgen eingesetzte Lösungsmittel einer bestimmten Spezifikation genügt. Bevorzugt wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Isocyanat als Lösungsmittel eingesetzt, das dann jedoch entsprechend aufbereitet werden muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Reaktoren wie Rohrreaktoren und Turm-Reaktoren, durchgeführt werden, bevorzugt in Rohrreaktoren.

- 5 -

Das erfindungsgemäße Verfahren kann allgemein wie folgt durchgeführt werden:  
Das einzusetzende primäre Amin, gegebenenfalls gelöst in einem inerten, organischen Lösungsmittel, wird mit dem im Isocyanat gelösten Phosgen unter Vermischen der beiden Reaktionskomponenten in einen geeigneten Reaktor geleitet, der bei den zuvor erwähnten Temperaturen und Drücken betrieben wird. Aus reaktionstechnischen Gründen kann es zweckmäßig sein, die Vermischung der beiden Reaktionskomponenten vor Eintritt in den Reaktor durchzuführen. Die Vermischung der Reaktionskomponenten kann dabei in üblichen Mischaggregaten, wie z.B. dynamischen und/oder statischen Mischern, durchgeführt werden. Die Verweilzeiten der Reaktionskomponenten bzw. des Reaktionsgemisches in dem Reaktor und gegebenenfalls in den Mischaggregaten beträgt üblicherweise 1 bis 30 min, bevorzugt 2 bis 15 min. Die aus dem Reaktor austretende klare Lösung kann zum Abtrennen des überschüssigen Phosgen und des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs in einer geeigneten Apparatur, gegebenenfalls unter zusätzlicher Wärmezufuhr, entspannt werden. Falls mit einem inerten, organischen Lösungsmittel gearbeitet wurde, kann ein Teil des Lösungsmittels bei der Entspannung mit abdestilliert und das überschüssige Phosgen nach Abtrennung vom Chlorwasserstoff in der Reaktion wieder verwendet werden. Das restliche inerte Lösungsmittel wird danach vom Isocyanat abgetrennt. Das wieder gewonnene inerte Lösungsmittel kann zum Lösen der primären Amine wieder zurückgeführt werden. Nach Aufbereitung kann, wie erwähnt, ein Teil des erhaltenen Isocyanats zur Herstellung der Phosgenlösung wiederverwendet werden.

Die Vorteile des kontinuierlich, einstufig zu betreibenden erfindungsgemäßen Verfahrens liegen insbesondere in den kurzen Verweilzeiten und in dem geringen apparativen Aufwand. Durch die geringen Drücke, die für das Verfahren erforderlich sind und durch den geringen Phosgen-Überschuß ist das erfindungsgemäße Verfahren auch besonders wirtschaftlich zu betreiben.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Apparatur durchgeführt werden, wie sie aus der Figur hervorgeht.

5 Die nachfolgenden Versuche werden daher in einer derartigen Apparatur durchgeführt.

Amin und inertes Lösungsmittel (Chlorbenzol) für das Amin werden durch die Zuleitungen 8 und 9 in die Amin/Lösungsmittel-Vorlage II befördert. Die Temperatur dieser Vorlage wird je nach Konzentration der Aminlösung zwischen 10 30 und 110°C gehalten (drucklos). In der Phosgen/Isocyanat-Vorlage I wird die durch die Reaktion mit Amin verbrauchte Menge an Phosgen durch Zuspeisung durch Zuleitung 7 angeglichen. Die Temperatur in dieser ebenfalls drucklosen Vorlage liegt vorzugsweise zwischen 10 und 30°C. Bei Drücken von bevorzugterweise unter 10 bar ( $10^6$ Pa) werden die Phosgen- und Aminlösungen in die Misch-Einheit III befördert. Dieser Misch-Einheit nachgeschaltet ist der Rohrreaktor IV, der vorzugsweise zwischen 80 und 150°C betrieben wird. Die Verweilzeiten in diesem Reaktor sind abhängig von Durchsatz und Reaktorvolumen und liegen besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 Minuten. Die aus dem Rohrreaktor austretende klarphosgenierte Lösung wird in die Destillationseinheit V befördert. Vor der Destillationseinheit V kann eine Apparatur zur Druckhaltung eingesetzt werden. In der Destillationseinheit V wird drucklos der größte Teil an Chlorwasserstoff/Phosgen sowie gegebenenfalls inertes Lösungsmittel abgetrennt und über Leitung 1 zur Phosgenaufarbeitung VIII befördert. In VIII erfolgt die Entfernung des inerten Lösungsmittels und Chlorwasserstoffs aus dem Gemisch; das gereinigte Phosgen wird über Leitung 3 wieder in die Phosgen/Isocyanat-Vorlage I gebracht und im ebenfalls rückgeführten Isocyanat gelöst. Chlorwasserstoff wird durch Leitung 4 entfernt. Gegebenenfalls vorhandenes inertes Lösungsmittel wird durch Leitung 2 dem inerten Lösungsmittelstrom 10 und abdestilliertes Isocyanat durch Leitung 5 dem rückgeführten Isocyanatstrom 6 zugeführt. Das weitgehend phosgen-, chlorwasserstoff- und lösungsmittelfreie Isocyanat kann dann aus V in eine weitere Destillationseinheit VI gepumpt werden. Dort wird gegebenenfalls bei bevorzugten Temperaturen von 160° bis 180°C neben dem restlichen Chlorwasserstoff/Phosgen der Hauptteil des zum Lösen des Amins eingesetzten inerten Lösungsmittels (gegebenenfalls unter verminderterem Druck) abdestilliert. Das vom Isocyanat

getrennte inerte Lösungsmittel wird über Leitung 10 in die Lösungsmittel-Aufarbeitung IX geleitet und dort entphosgeniert, gegebenenfalls aufdestilliert und anschließend über Leitung 11 in die Amin/Lösungsmittel-Vorlage rückgeführt. Das aus VI erhaltene Isocyanat wird in die Isocyanat-Vorlage VII gepumpt und die Menge an Isocyanat, die durch Umsetzung von Amin mit Phosgen entstand, aus dem Kreislauf ausgeschleust. Der restliche Teil an Isocyanat wird über Leitung 6 in die Phosgen/Isocyanat-Vorlage I rückgeführt.

Die Beispiele 1 bis 3 wurden in Anlehnung an DE-B 11 92 641 als Vergleichsversuche durchgeführt.

10 **Beispiel 1**

In 300 g eines flüssigen Gemisches isomerer Diphenylmethandiisocyanate (MDI) werden zunächst bei 25°C, dann bei ca. 10°C 200 g Phosgen eingeleitet und gelöst. 100 g durch einen auf 70°C beheizten Tropftrichter flüssig gehaltenes Diaminodiphenylmethan-Isomeren-Gemisch werden unterhalb 30°C unter Rühren zugetropft, während dauernd ein Phosgenstrom in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Dabei bildet sich sofort eine Suspension der Carbamidsäurechloride, die anschließend im Phosgenstrom allmählich auf 130°C erhitzt, 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und 45 Minuten bei 145°C weiterphosgeniert werden. Nach 30-minütigem Durchleiten von Stickstoff zur Austreibung von Phosgen wird nach Abkühlen von immer noch vorhandenen geringen Mengen an Feststoff filtriert.

20 **Beispiel 2**

In 300 g eines flüssigen MDI-Polyisocyanats, welches aus 90 % Zweikern und 10 % höherkernigen Homologen besteht, werden bei 0°C bis 10°C 214 g Phosgen gelöst und bei ca. 25°C 160 g eines flüssig gehaltenen Diaminodiphenylmethan-Isomeren/Homologen-Gemisches (90 % Zweikern und 10 % höherkernige Homologe) zugegeben und analog Beispiel 1 weiterbehandelt. Nach einer Phosgenierzeit von 4 Stunden und 45 Minuten wurde die Temperatur der Reaktionslösung auf 145°C erhöht und weitere 2 Stunden bis zum Erhalt einer klaren Lösung phosgeniert. Nach Durchleiten von Stickstoff wurden 485 g Isocyanat isoliert.

**Beispiel 3**

In 300 g eines flüssigen Gemisches isomerer Toluylendiisocyanate (TDI 80/20, 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat) werden bei 15° bis 25°C 203 g Phosgen durch Einleiten gelöst. Bei 25° bis 30°C werden dann 113 g  
5 geschmolzenes Toluylendiamin-Isomeren-Gemisch (80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiamin) aus einem beheizten Tropftrichter (110°C) unter Rühren zugegeben. Währenddessen wird Phosgen weiter eingeleitet. Nach Aufheizen auf 130°C wird bei dieser Temperatur 2 Stunden und bei 145°C weitere  
10 2 Stunden phosgeniert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben.

**Beispiel 4**

Aus einer beheizbaren 500 ml Vorlage werden pro Stunde 1,5 l einer 25 %igen Lösung eines Polymer-MDA (Diaminodiphenylmethan-Isomere und höhere Homologe in Chlorbenzol), welches einen Zweikerngehalt von ca. 50 % besitzt, mit 4 l einer 25 %igen Phosgenlösung (Phosgenüberschuß ca. 200 % auf das Amin bezogen) in rohem MDI (Diisocyanatodiphenylmethan-Isomere und höhere Homologe; Zweikerngehalt zwischen 40 und 50 %) in einer Mischeinheit zusammengeführt und durch einen Rohrreaktor mit 12,5 m Länge und einem Reaktorvolumen von 157 ml, der auf 120°C temperiert ist, gefahren. Am Ende  
15 des Rohres ist ein Druckhalteventil installiert, welches auf ca. 5 bar ( $5 \cdot 10^5$ Pa) eingestellt ist. Die Temperatur der Aminlösung beträgt 30 bis 40°C; die Phosgenlösung wird bei Raumtemperatur zugegeben.

Die Verweilzeit in der Mischeinheit und dem anschließenden Rohrreaktor beträgt weniger als 2 Minuten. Die Drücke sowohl amin- als auch phosgenseitig sind  
25 <10 bar ( $10^6$ Pa). Die aus dem Rohrreaktor austretende klare Lösung wird zum Entphosgenieren in einen 2 l Ausrührtopf entspannt und bei Temperaturen zwischen 130 und 140°C von der Hauptmenge an Phosgen und Chlorwasserstoff befreit. Bei diesen Temperaturen destilliert aus dem Reaktionsgemisch bereits ein Teil des Chlorbenzols ab und dient ebenso wie in der folgenden Destillations-  
30 einheit als Strippmittel. Von dem Entphosgeniertopf wird das MDI/Chlorbenzol-Gemisch in einen Dünnschichtverdampfer (160°C, 110 bis 140 mbar) (1,1 bis  $1,4 \cdot 10^4$ Pa) zum Abtrennen des Chlorbenzols sowie der Restmengen an Phosgen und Salzsäure gepumpt.

- 9 -

Nach der Chlorbenzoldestillation wird die Menge an Isocyanat, die durch die Reaktion von Phosgen mit Polymer-MDA entstanden ist (ca. 470 g/h), aus dem Kreislauf ausgeschleust und der Rest in die 2,5 l Phosgen/MDI-Vorlage zurückgeführt und erneut mit Phosgen vermischt.

5 Das aus dem Kreislauf ausgeschleuste Produkt weist eine Viskosität von 150 mPa.s auf. Nach Temperung des Produktes wird eine Viskosität von 220 mPa.s erhalten. Der Zweikerngehalt liegt bei 43 %.

#### Beispiel 5

Analog Beispiel 4 wird eine 25 %ige MDA-Lösung in Chlorbenzol (Durchsatz: 10 1,5 l/h, Zweikerngehalt MDA ca. 65 %) mit einer 25 %igen Phosgenlösung (Phosgenüberschuß ca. 200%) in MDI (Durchsatz 3,6 l/h) gemischt und durch einen Rohrreaktor gefahren. Der Mischeinheit nachgeschaltet ist ein 1 m Rohrreaktor mit einem Volumen von 3 ml (Raumtemperatur), zwei 6 m Rohre (Volumen je 75 ml; 110° bzw. 130°C); ein 6 m Rohr mit einem Volumen von 15 170 ml bei 150°C und ein 2 m Rohr (Temperatur: 100°C), welches ein Volumen von 57 ml besitzt. Das Gesamtvolumen der Rohrreaktoren liegt bei ca. 380 ml, die Verweilzeit beträgt etwa 4,5 Minuten. Der Dünnschichtverdampfer zum Entfernen des restlichen Chlorbenzols wird bei 200°C und 40 mbar( $4 \cdot 10^3$  Pa) 20 Druck betrieben. Das Endprodukt weist nach Destillation einen Zweikerngehalt von 39 %, einen NCO-Wert von 31,5 % und eine Viskosität von 180 mPa.s auf.

#### Beispiel 6

Analog Beispiel 4 werden 110 g eines auf 70°C erhitzten reinen MDA (Durchsatz: 25 0,52 l/h; Zweikerngehalt MDA: 66 %) mit 1,2 kg einer 40 %igen Phosgenlösung (Phosgenüberschuß ca. 300 %) in MDI (Raumtemperatur; Durchsatz: 4,6 l/h) gemischt. Mit einer Verweilzeit von 2,6 min wird durch einen 18 m langen Rohrreaktor gefahren (Volumen: 226 ml, Temperatur: 150°C). Nach Entphosgenierung bei 160°C weist das Polymer-MDI eine Viskosität von 260 mPa.s, nach Temperung eine Viskosität von 250 mPa.s auf.

- 10 -

Beispiel 7

Analog Beispiel 4 werden 675 g einer 20 %igen Toluylendiamin-Lösung (TDA-80/20-Lösung: 80 Gew.-% 2,4 und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiamin-Lösung) in Chlorbenzol (Durchsatz: 1,5 l/h) mit 2,4 kg einer 25 %igen Phosgenlösung (Phosgenüberschuß ca. 200 %) in rohem Toluylendiisocyanat (TDI 80/20:2,4/2,6 TDI; Durchsatz: 5,1 l/h) gemischt. Der Rohrreaktor (12 m Länge und 150 ml Volumen) wurde bei Temperaturen von 135° und 145°C - bei einer Verweilzeit von ca. 2 min - eingesetzt. Nach Entphosgenierung und Entfernen des Chlorbenzols wurde das Isocyanat mit einer Ausbeute von ca. 98,5 % und einer Reinheit von 99,2 % (GC) destilliert.

Beispiel 8

Analog Beispiel 4 wird ein auf 100 bis 105°C erhitztes TDA ohne Lösungsmittel (TDA 80/20, 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiamin; Durchsatz 330-380 g/h) mit einer 40 %igen Phosgenlösung (Phosgenüberschuß 200-250 %) in TDI (TDI 80/20; Durchsatz 4880 g/h) gemischt. Mit einer Verweilzeit von 2,6 min. wird das Gemisch durch einen 18 m langen Rohrreaktor gefahren (Volumen: 226 ml, Temperatur: 115°C). Nach Entphosgenierung bei 160°C wurde das Isocyanat anschließend destilliert.

**Patentansprüche**

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von entsprechenden primären Aminen mit Phosgen in Gegenwart eines Isocyanates als Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls in einem inerten, organischen Lösungsmittel gelöste primäre Amin mit Phosgen, das im Isocyanat zu 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Isocyanat/Phosgen-Lösung, gelöst ist, bei Temperaturen von 60 bis 180°C und Drücken 1 bis 30 bar ( $10^5$  bis  $3 \cdot 10^6$  Pa) zum entsprechenden Isocyanat umsetzt, wobei das molare Verhältnis von Phosgen zu eingesetztem Amin 4:1 bis 1:1 beträgt und das als Lösungsmittel eingesetzte Isocyanat feststofffrei ist und einen Wert für hydrolysiertes Chlor von kleiner 2 % besitzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin ein Amin der Diaminodiphenylmethanreihe oder Gemische davon, gegebenenfalls mit deren höheren Homologen, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatisches Amin Toluylendiamin und Isomerengemische davon eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Amins mit Phosgen in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.

1/1

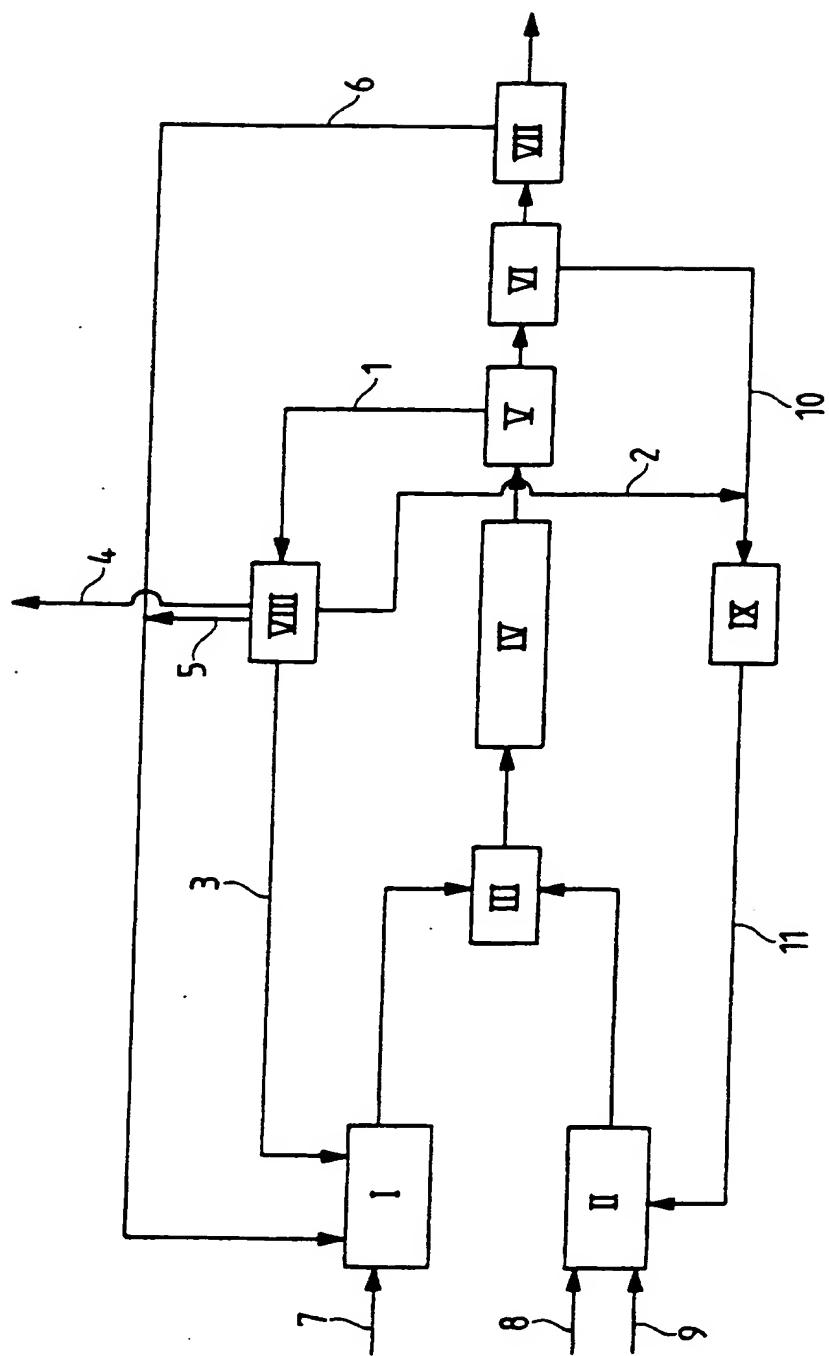


fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...al Application No  
PCT/EP 95/04354

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07C263/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,B,11 92 641 (BASF) 13 May 1965 cited in the application see the whole document ---	1-4
A	DE,A,22 52 068 (QUIMCO GMBH) 10 May 1973 cited in the application see the whole document ---	1-4
A	DE,A,14 68 445 (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORP.) 27 February 1969 cited in the application -----	1-4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'B' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*'A' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

8 February 1996

Date of mailing of the international search report

23.02.1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
**PCT/EP 95/04354**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-B-1192641		<b>NONE</b>		
DE-A-2252068	10-05-73	BE-A-	790461	15-02-73
		FR-A-	2158909	15-06-73
		GB-A-	1341311	19-12-73
DE-A-1468445	27-02-69	BE-A-	651142	29-01-65
		FR-A-	1401657	13-10-65
		GB-A-	1023000	
		NL-A-	6408528	01-02-65
		US-A-	3287387	22-11-66

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 95/04354

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C263/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole )  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendet Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,B,11 92 641 (BASF) 13.Mai 1965 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	DE,A,22 52 068 (QUIMCO GMBH) 10.Mai 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	DE,A,14 68 445 (OLIN MATHIESON CHEMICAL CORP.) 27.Februar 1969 in der Anmeldung erwähnt -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeholenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  8.Februar 1996	Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts  23.02.1996
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bedarsteller  Seufert, G

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Anmeldenummer

PCT/EP 95/04354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
<b>DE-B-1192641</b>				<b>KEINE</b>
DE-A-2252068	10-05-73	BE-A-	790461	15-02-73
		FR-A-	2158909	15-06-73
		GB-A-	1341311	19-12-73
DE-A-1468445	27-02-69	BE-A-	651142	29-01-65
		FR-A-	1401657	13-10-65
		GB-A-	1023000	
		NL-A-	6408528	01-02-65
		US-A-	3287387	22-11-66

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)